

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-042812

(43)Date of publication of application : 13.02.1992

(51)Int.Cl.

C01G 25/00
H01L 21/312
H01L 27/04

(21)Application number : 02-146218

(71)Applicant : TOSOH CORP

(22)Date of filing : 06.06.1990

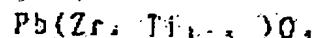
(72)Inventor : WATANABE MASAHIRO
OSADA HIRONARI
SAKAI NAOMICHI

(54) PRODUCTION OF THIN FILM OF FERROELECTRIC SUBSTANCE

(57)Abstract:

PURPOSE: To control orientation direction by blending Pb, Zr and Ti components with an equimolar amount of an organic acid in an organic substance so as to make a composition shown by a specific formula under heating, applying the blend to a substrate and burning into an amorphous thin film.

CONSTITUTION: A Pb compound such as $Pb(OR)_2$ (R is $\geq 2C$ alkyl) is dissolved in an organic substance such as $HOCH_2CH_2OR_1$ (R_1 is $\geq 1C$ alkyl) having 100–180° C boiling point. \geq Equimolar amount based on the Pb component of an organic acid such as acetic acid shown by the formula $C_nH_{2n+1}COOH$ ($0 \leq n \leq 3$) is added to the solution, a given amount of a Zr component such as $Zr(OR)_4$ is added to the solution, then a given amount of a Ti component such as $Ti(OR)_4$ to the solution and the solution is subjected to polycondensation reaction to give a solution of a complex compound. The solution is mixed with a proper amount of water and an organic solvent, adjusted to a proper concentration, applied to a substrate, dried at 200–450° C to form an amorphous thin film having a composition shown by the formula $(0.1 \leq x \leq 0.9)$ and absorptions of COO^- group approximately at 1,400 cm^{-1} and 1,550 cm^{-1} by infrared absorption spectrum. The thin film is further burnt in the atmosphere at 500–1,000° C to give a thin film of ferroelectric substance having $\leq 0.5\mu m$ thickness and oriented in (001).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平4-42812

⑤ Int. Cl.⁵
H 01 G 7/02

識別記号 庁内整理番号
A 7924-5E

②④公告 平成4年(1992)7月14日

発明の数 1 (全5頁)

⑭発明の名称 耐熱性エレクトレット材料

⑰特 願 昭62-115454

⑥公 開 昭63-280408

⑱出 願 昭62(1987)5月12日

③昭63(1988)11月17日

⑲発 明 者 西 浦 栄 一 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

⑳発 明 者 安 藤 勝 敏 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

㉑出 願 人 東 レ 株 式 会 社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

審 査 官 大 澤 孝 次

1

2

⑳特許請求の範囲

1 高分子重合体に、ヒンダードアミン系、含窒素ヒンダードフェノール系、金属塩ヒンダードフェノール系あるいはフェノール系の安定剤から選ばれた少なくとも1種を配合してなる材料からなり、かつ100℃以上における熱刺激脱分極電流からのトラップ電荷量が 2.0×10^{-10} クーロン/cm以上である耐熱性エレクトレット材料。

発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、耐熱安定性のあるエレクトレット材料に関するものである。

〔従来の技術〕

エレクトレット材料として種々の提唱がなされているが、高分子重合体に配合物を添加しエレクトレット化効果を付与したエレクトレット材料の例は、特開昭60-196922がある。この方法は、絶縁高分子物質に脂肪酸金属塩を配合しコロナ処理を施しエレクトレット材料を製造する方法である。

この材料を熱刺激脱分極電流からのトラップ電荷量で評価した結果、若干の配合効果は認められたが、それだけでは満足できるものでなかった。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明の目的は、かかる従来品の有する欠点を解消した耐熱性エレクトレット材料を提供する事

にある。即ち、高温サイドに高いトラップ電荷量を有することで長時間にわたり電荷を安定に保つ、耐熱性エレクトレット材料を提供する点にある。

5 〔問題点を解決するための手段〕

本発明はヒンダードアミン系、含窒素ヒンダードフェノール系、金属塩ヒンダードフェノール系あるいはフェノール系の安定剤から選ばれた少なくとも1種を配合してなる材料からなり、かつ100℃以上における熱刺激脱分極電流からのトラップ電荷量が 2.0×10^{-10} クーロン/cm以上である耐熱性エレクトレット材料である。

以下に本発明について詳細に説明する。

高分子重合体のエレクトレット化方法として静電気ハンドブック、特開昭61-289177などに述べられているが、結果的には、シート構成物内に電子の注入、イオンの移動、双極子の配向などを生ぜしめることで分極し、シートに電荷を付与する。

20 本発明に係る耐熱性エレクトレット材料の構成物の一部である高分子重合体の素材としては、体積抵抗率が $10^{12} \cdot \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の素材が好ましく、さらに好ましくは $10^{14} \cdot \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の素材である。

25 例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポ

リフエニレンサルファイト、フツ素系樹脂、塩素系樹脂、ビニール樹脂、およびこれらのブレンド物を用いることができる。

これら高分子重合体をエレクトレット材料として提供する場合、シート化、フィルム化、繊維化、パイプ化工程などとするが、熱成形が必要な場合が多い。

例えば、ポリプロピレンを例にとるとペレット作成時で210~240℃、シート化、フィルム化、パイプ化などで230~280℃、繊維化では270~400℃で時間的には3~30分位が目安となる。従つて配合する安定剤は、これらの条件で安定な物でなくてはならない。

また50~80℃程度で数か月置かれる環境はエレクトレット化された材料の保管、使用条件上よくあり、少なくとも80℃以上で安定でなくてはならない。好ましくは100℃以上で安定なもの、特に好ましくは130℃以上で安定なものが使用上から望まれる。

さらに高分子重合体と配合物は、相溶性があることも安定性の面から必要である。

これらの条件を満たす配合物としては比較部分子量が大きく、加工時の熱(250℃程度)に対してもほとんど揮発したり、分解しない安定な配合物を高分子重合体100部に対し、少なくとも0.1部以上配合することが高いトラップ電荷量を材料に付与するため必要である。好ましくは0.2部以上配合することが望ましい。さらに好ましくは0.3部以上配合することが望ましい。また安定性を増すために、タイプの異なつた安定剤を配合しても良い。

ただし、配合量が2部以上ともなると材料としての均一性に欠けることがある。

高分子重合体に配合するヒンダードアミン系、含窒素ヒンダードフェノール系、金属塩ヒンダードフェノール系あるいはフェノール系安定剤の一例としては、ヒンダードアミンの場合、ポリ[$\{(6-(1, 1, 3, 3\text{-テトラメチルブチル})イミノ-1, 3, 5\text{-トリアジン-2, 4-ジイル}\} \{(2, 2, 6, 6\text{-テトラメチル-4-ビペリジル})イミノ\}$ ヘキサメチレン $\{(2, 2, 6, 6\text{-テトラメチル-4-ビペリジル})イミノ\}$](チバガイギー社商品名でキマソープ944LDと以後略称する)、コハク酸ジメチル-1-(2-ヒド

ロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン重合体(チバガイギー社商品名でチヌビン622LDと以後略称する)、2-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-*n*-ブチルマロン酸ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジル)(チバガイギー社商品名でチヌビン144と以後略称する)などがある。

含窒素ヒンダードフェノールでは、1, 3, 5-トリリス(4-*t*-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル)イソシアヌル酸(日本サイアナミッド社商品名でサイアノックス1790と以後略称する)あるいは1, 3, 5-トリリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌル酸(チバガイギー社商品名でIR3114と以後略称する)などがある。

金属塩ヒンダードフェノールでは3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル-モノエチル-ホスホネートのカルシウム(チバガイギー社商品名でIR1425WLと以後略称する)、3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル-モノエチル-ホスホネートのニッケル(チバガイギー社商品名でイルガスタープ2002と以後省略する)、あるいは同上化合物のマグネシウム塩などがある。

フェノール系では1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン(チバガイギー社商品名でIR1330と以後略称する)、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート](チバガイギー社商品名でIR1010と以後略称する)などがある。

上述配合剤が添加された高分子重合体のエレクトレット性については特に熱安定性が高く、100℃以上における熱刺激脱分極電流からのトラップ電荷量が 2.0×10^{-10} クーロン/cm以上を示し、苛酷な条件で使用されてもトラップ電荷量の低下は僅かである。

エレクトレット材料をろ過材として使用する場合、熱刺激脱分極電流からのトラップ電荷量が 2.0×10^{-10} クーロン/cm以上であるエレクトレット材料が望ましく、さらに望ましくは 3.5×10^{-10} クーロン/cm以上のエレクトレット材料が好まし

い。

一方、2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール (BHTと以後略称する) のような、分子量が小さい配合物は、ペレタイズなどの加工性を上げるため配合しても良いが、加工時の熱で、消費されたり、揮発したりするためエレクトレット材料の配合物としては不適當である。ジステアリルチオジプロピオネート (以後略称DSTDP)、ジラウリルチオジプロピオネート (以後略称DLTDP) のような含硫黄系安定剤も、材料の耐熱安定性向上で併用効果があるため配合されてもよいが、熱刺激脱分極電流からのトラップ温度が低く熱に対する安定性が低いため、エレクトレット材料の主配合物としては不適當である。

以下に実施例に従い本発明を説明する。

なお熱刺激脱分極電流からのトラップ電荷量の測定は次の通りである。

熱刺激脱分極電流からのトラップ電荷量の測定方法は、第2図の模式図で示すように温度コントロール装置5を有する加熱槽6の中に設置したエレクトレット材料4aの両面を電極7, 8で強くはさんで、この電極と高感度電流計9を接続して測定する。すなわち、加熱槽を一定昇温速度、例えば、室温から融点付近まで5℃/minで昇温すると、トラップされた電荷が脱分極して電流が流れる。この電流をデーター処理装置10を経てレコーダー11に記録すると種々の温度領域に対する電流曲線がえられる (第3, 4, 5図)。

この電流曲線の面積を測定試料の面積で割った商 (単位: クーロン/cm²) をいう。

実施例

実施例及び比較例

ポリプロピレン100部に対し、キマソーブ944LD、イルガノツクス1425WL、イルガノツクス3114、BHT、DSTDTを第1表、第2表のご

とく配合し、MIが55のチップを作成した。

メルトブロー方法により目付30g/m²、平均繊維径がほぼ3ミクロンになるようにメルトブロー紡糸し不織布シートを得た。

このシートに第1図の装置によりエレクトレット加工を施した。

条件は、印加電極として体積抵抗率10⁻⁸Ω・cmの鉄材の針状電極1を1本使用し、20cm角の鉄板をアース電極2とし、アース電極2上にカーボン粒子を配合したポリ塩化ビニルからなる厚さが0.5mm、20cm角の体積抵抗率10⁴Ω・cmの半導性を有するシート3を設置した。

又25℃で湿度が65%雰囲気中で針状電極1と不織布シート4との距離を5cmとし印加電圧を-30Kv、印加時間15secでエレクトレット加工を施した。

エレクトレット加工された不織布シート4のエレクトレットレベルを表面電荷密度、熱刺激脱分極電流からのトラップ電荷量で求めた結果は第3表、第4表の通りである。

実施例1~6の場合の配合は、トラップ電荷量は高く耐熱性エレクトレット材料として有用である。実施例2~4場合の配合は特に効果的であり高レベルで望ましい。

また、この実施例の場合、不織布シートの耐熱性 (130℃で168時間処理前後からの引張強度保持率) も優れていた。

一方、配合剤のほとんど入っていない比較例1、の場合トラップ電荷量はほとんど無い。比較例2、3の場合、ステアリン酸カルシウムで僅かにその効果が認められるがそのレベルは低い。また比較例4はペレタイズ化、シート化の熱履歴でBHTが消費されトラップ電荷量は多くならない。

また、この比較例の場合、不織布シートの耐熱性はいずれの場合も劣っていた。

第 1 表

配合物	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
ポリプロピレン	100	100	100	100	100	100
ステアリン酸カルシウム	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
BHT	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
IR1425WL	0.2	0.4	0.2	0.2	0.1	

配合物	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
キマソーブ944LD			0.2		0.1	
IR3114				0.2		
DS1DT					0.1	0.2
IR1010						0.3

第 3 表

物性	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
トラップ電荷量	5.3×10^{-10}	9.5×10^{-10}	1.2×10^{-9}	7.4×10^{-10}	6.2×10^{-10}	5.3×10^{-10}
トラップ電荷量 100°C以上	5.5×10^{-10}	9.3×10^{-10}	9.8×10^{-10}	7.0×10^{-10}	4.5×10^{-10}	3.7×10^{-10}

第 4 表

物性	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
トラップ電荷量	2.7×10^{-11}	5.0×10^{-11}	2.0×10^{-10}	1.8×10^{-10}
トラップ電荷量100°C以上	≈ 0	2.0×10^{-11}	1.2×10^{-10}	9.0×10^{-11}

第 2 表

配合物	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
ポリプロピレン	100	100	100	100
ステアリン酸カルシウム	0.05	0.1	0.3	0.1
BHT	0.05	0.05	0.05	0.4

[発明の効果]

本発明の耐熱性エレクトレット材料は上述のごとく、高温サイドに高いトラップ電荷量を有することで、高温雰囲気での使用に耐え、しかも長時間にわたり安定であるエレクトレット材料を提供する点にある。

従つて、高温環境で使用される各種フィルター材料だけでなく、一般フィルター、ワイパー材

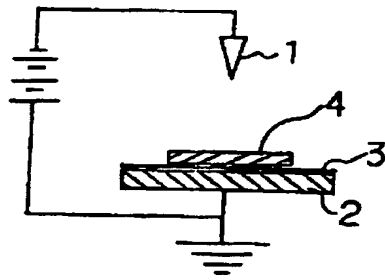
料、吸着材料、マスク部材、防塵衣部材などにも最適であり、広汎な用途に用いることが出来る。

図面の簡単な説明

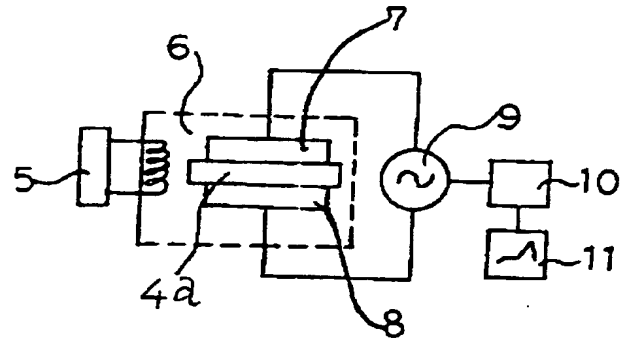
25 第1図はエレクトレット加工を示す概略図である。第2図は熱刺激脱分極電流からのトラップ電荷量の測定方法を示す概略図である。第3図はトラップ電荷のほとんどない熱刺激脱分極電流曲線の1例、第4図はトラップ電荷が低温サイドである熱刺激脱分極電流曲線の1例、第5図はトラップ電荷が高温サイドである本発明の熱刺激脱分極電流曲線の1例である。

1：針状電極、2：アース電極、3：半導性を有するシート、4：不織布シート、4a：エレクトレット材料、5：温度コントロール装置、6：加熱槽、7：電極、8：電極、9：高感度電流計、10：データー処理装置、11：レコーダー。

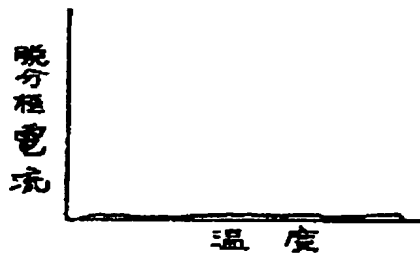
第1図



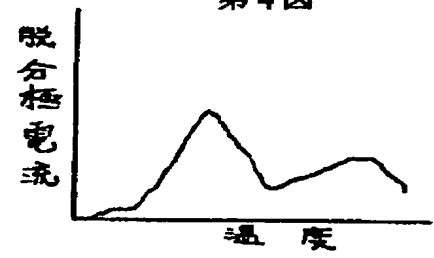
第2図



第3図



第4図



第5図

